PCT

ORGAN TION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

WO 99/50854 (51) Classification internationale des brevets 6: (11) Numéro de publication internationale: **A1** G21C 3/07 7 octobre 1999 (07.10.99) (43) Date de publication internationale: (81) Etats désignés: CN, JP, KR, RU, US, ZA, brevet europeen PCT/FR99/00737 (21) Numéro de la demande internationale: (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (22) Date de dépôt international: 30 mars 1999 (30.03.99) Publiée (30) Données relatives à la priorité: Avec rapport de recherche internationale. 31 mars 1998 (31.03.98) FR 98/03970 (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): FRAM-ATOME [FR/FR]; Tour Framatome, 1, place de la Coupole, F-92400 Courbevoie (FR). COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES [FR/FR]; 2, rue Paul Dautier, F-78140 Vélizy-Villacoublay (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MARDON, Jean-Paul [FR/FR]; 27A, rue André Lassagne, F-69300 Caluire (FR). SENEVAT, Jean [FR/FR]; 11, avenue Bertie, F-44250 Saint Brevin les Pins (FR). CHARQUET, Daniel [FR/FR]; Cezus, Centre de Recherche d'Ugine, F-73400 Ugine Cedex (FR). (74) Mandataire: FORT, Jacques; Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(54) Title: ALLOY AND TUBE FOR NUCLEAR FUEL ASSEMBLY AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre: ALLIAGE ET TUBE POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL TUBE

(57) Abstract

The invention concerns a method for making tubes designed for a nuclear fuel pencil case or guide tube which consists in forming a bar in a zirconium based alloy containing equally 0.3 to 0.25 wt. % of the total iron, of chromium or vanadium, 0.8 to 1.3 wt. % of niobium, less than 2000 ppm of tin, 500 to 2000 ppm of oxygen, less than 100 ppm of carbon, 5 to 30 ppm of sulphur and less than 50 ppm of silicon. The bar is soaked in water after being heated at a temperature between 1000 °C and 1200 °C. A blank is spun after being heated at a temperature between 600 °C and 800 °C. The blank is cold-rolled, in at least three of four passes, to obtain a tube with intermediate heat treatments between 560 °C and 620 °C and 620 °C and s final heat treatment is carried out between 560 °C and 620 °C in inert atmosphere or under vacuum.

(57) Abrégé

Pour fabriquer des tubes destinés à une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide, on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également en poids, 0,03 à 0,25 % au total de fer d'une part, de chrome ou de vanadium d'autre part, 0,8 à 1,3 % en poids de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 30 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium. On trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000 °C et 1200 °C. On file une ébauche après chauffage de 600 °C à 800 °C. On lamine l'ébauche à froid, en au moins quatre passes, pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560 °C et 620 °C et on effectue un traitement thermique final entre 560 °C et 620 °C, en atmosphère inerte ou sous vide.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| AL | Albanie | tio. | | | | | |
|----|---------------------------|------|-----------------------|-----|--------------------------|----|-----------------------|
| | | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaidjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzegovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | ТJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | | de Macédoine | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | ML | Mali | TT | Trinité-et-Tobago |
| ВJ | Bénin | IE | Irlande | MN | Mongolie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | II. | Israël | MR | Mauritanie | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MW | Malawi | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | MX | Mexique | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NE | Niger | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NL | Pays-Bas | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NO | Norvège | zw | Zimbahwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire | NZ | Nouvelle-Zélande | | |
| CM | Cameroun | | démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CN | Chine | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CU | Cuba | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CZ | Republique tchèque | LC | Sainte-Lucie | RU' | Fédération de Russie | | |
| DE | Allemagne | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DK | Danemark | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| EE | Estonie | LR | Libéria | SG | Singapour | | |

10

1.5

20

25

30

35

ALLIAGE ET TUBE POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL TUBE

La présente invention concerne les tubes en alliage à base de zirconium destinés à constituer la totalité ou la partie externe de la gaine d'un crayon de combustible nucléaire ou un tube guide, ainsi que les alliages pour constituer de tels tubes. Elle trouve une application particulièrement importante, bien que non exclusive, dans le domaine de la fabrication de tubes de gainage pour les crayons de combustible destinés à ceux des réacteurs à eau légère et notamment à eau sous pression dans lesquels les risques de corrosion sont particulièrement élevés, par suite d'une teneur forte en lithium et/ou de risques d'ébullition.

On a déjà proposé (FR A-2 729 000 ou EP 720 177) un procédé de fabrication de tubes permettant d'obtenir une bonne résistance à la corrosion et une tenue au fluage satisfaisante, en partant d'un lingot en alliage à base de zirconium contenant également 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de silicium.

La présente invention vise notamment à obtenir un alliage et un procédé permettant de fabriquer des tubes résistant encore davantage à la corrosion et dont la composition n'est pas de nature à gêner les étapes de laminage au cours de la fabrication.

Dans ce but, l'invention propose notamment un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,03 à 0,25% au total de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, ayant 0,8 à 1,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 50 pm de silicium, le rapport entre

10

15

la teneur en fer d'une part, la teneur en chrome ou en vanadium d'autre part, étant comprise entre 0,5 et 30.

Un tel alliage, lorsqu'il est à faible teneur de fer, de chrome, de vanadium et d'étain, est egalement utilisable pour constituer des plaquettes de grille d'assemblage combustible nucléaire.

L'invention propose également un tube de gainage de crayon de combustible nucléaire ou un tube de guidage pour assemblage de combustible en alliage à base de zirconium contenant également, en poids, 0,03 à 0,25 % au total de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, 0,3 à 1,3 % en poids de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 a 35 ppm de scufre et moins de 50 ppm de silicium, à l'état recristallisé, dont le fer est en majeure partie au moins sous la forme Zr(Nb, Fe, Cr) 2 ou Zr(Nb, Fe, V) 2.

L'invention propose également un procédé de fabrication suivant lequel :

- on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés
 inévitables, 0,03 à 0,25% au total de fer d'une part, de
 l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome
 et du vanadium d'autre part, ayant 0,8 à 1,3% de niobium,
 moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins
 de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de
 50 ppm de silicium, le rapport entre la teneur en fer d'une
 part, la teneur en chrome ou en vanadium d'autre part,
 étant comprise entre 0,5 et 30,
 - on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C;
 - on file une ébauche après chauffage à une température entre 600°C et 800°C ;
- on lamine à froid, en au moins quatre passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermi-

15

20

2.5

30

ques intermédiaires entre 560°C et 620°C; et

- on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

Le traitement thermique final amène le tube à l'état recristallisé sans modification de la nature des phases.

Une teneur en oxygène comprise entre 1000 et 1600 ppm est particulièrement avantageuse. Elle peut être ajustée par addition délibérée et contrôlée de zircone avant coulée.

Le plus souvent, on utilisera un alliage sans vanadium. Cependant le vanadium peut remplacer le chrome partiellement, ou même totalement pour un rapport Fe/Cr élevé.

La présence de fer à une teneur dépassant 75 ppm et de chrome et/ou vanadium à une teneur supérieure à 5 ppm conduit, dans les alliages à environ 1% de Nb, jusqu'à des teneurs en fer ne dépassant pas 0,20 %, à des composés inter-métalliques de type Zr (Nb, Fe, Cr) $_2$ ou Zr(Nb, Fe, V) $_2$. Le chrome est toujours présent pour constituer de tels composés dès que sa teneur dans l'alliage dépasse 5 ppm. L'existence du composé inter-métallique diminue la quantité de précipités de niobium en phase β et diminue également la teneur en niobium de la solution solide.

Les composés inter-métalliques ci-dessus, qui constituent une phase de Laves, précipitent sous forme très fine, avec une taille comprise entre 100 et 200 nanomètres. Ils se substituent aux précipités de phase β niobium. Ils améliorent considérablement la tenue en milieu lithié, sans influencer sensiblement la résistance à la corrosion uniforme à une température de 400°C, représentative de celle qui règne dans des réacteurs.

Il est préférable de ne pas dépasser une teneur totale Fe+(Cr et/ou V) de 2500 ppm (c'est à dire 0,25% en poids),

Ξ,

10

15

20

bien que des teneurs plus élevées restent benéfiques du point de vue de la tenue en corrosion en milieu lithie. La raison en est qu'il apparaît alors, en plus de la phase de Laves, un precipité de type (Zr, Nb)4Fe2 dont le diametre peut atteindre 1µm et qui est néfaste du point de vue de la laminabilité. Une teneur maximale de 0,20% constitue un compromis proche de l'optimum entre la corrosion en milieu lithié et la laminabilité.

La présence de chrome dans les précipités intermetalliques de type Zr (Nb, Fe, Cr), n'a pas d'influence marquée sur la corrosion à $400^{\circ}C$ jusqu'a un rapport Fe/Cr d'environ 30, car dans ce domaine il y a simplement substitution du chrome au fer dans les précipités intermétalliques au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en chrome. On peut limiter la teneur en Fe à 0,20% pour éviter que le fer excédentaire ne fasse apparaître une teneur trop élevée en phase $(Zr, Nb)_4Fe_2$. Une tenue améliorée à la corrosion à $400^{\circ}C$ est obtenue lorsque le rapport Fe/(Cr+V) dépasse 0,5 et la somme Fe+Cr+V est d'au moins 0,03%.

Le tableau I ci-dessous montre l'effet de la teneur en fer sur le comportement à la corrosion d'un échantillon d'alliage de zirconium à 1% de niobium pour différentes teneurs en fer :

25

TABLEAU I

| | Gain de mas | sse (mg/dm²) |
|-----------|---------------------------------------|-------------------|
| Fe ppm | eau lithiée à 70 ppm Li | phase vapeur |
| | 360°C - 28 jours (avec préfilmage) | 400°C - 262 jours |
| 120 | 2070 | 240 |
| 1480 | 1670 | 250 |
| 2920 | 315 | 240 |
| 4300 | 25 | 270 |

Les teneurs en C, Si, S, O_2 et Sn étaient sensiblement identiques pour tous les échantillons et étaient inférieures aux valeurs maximales données plus haut ; elles étaient inférieures à 300 ppm pour l'étain.

Le pré-filmage est constitué par une opération destinée à accélérer la réponse et la sélectivité du test de corrosion. cette opération permet de déterminer plus rapidement l'effet d'additifs sur la corrosion.

L'échantillon avait été fabriqué par des opérations thermo-métallurgiques comparables à celles données plus haut, c'est à dire en ne dépassant pas une température de 620°C.

L'influence du rapport Fe/Cr dans les précipités apparaît sur le tableau 2 ci-après, qui donne la prise de poids d'échantillons d'alliage après maintien de 200 jours dans la vapeur à une température de 400°C. On constate que la variation en fonction de Fe/Cr est relativement faible.

5

10

15

TABLEAU II

| Fe/Or dans les précipités | Prise de poids en mg/dm² |
|------------------------------|--------------------------|
| 0,5 | 190 |
| - | 110 |
| 2 | 120 |
| 5 | 110 |
| 30 | 100 |

Des essais complémentaires ont montré que des résultats similaires sont obtenus en remplaçant le chrome par le vanadium. Les teneurs en chrome ou en vanadium sont choisies suffisamment faibles pour ne pas soulever de difficultés majeures lors des traitements métallurgiques et notamment des laminages.

A l'heure actuelle, la teneur en lithium de l'eau des réacteurs à eau sous pression ne dépasse pas quelques ppm. Il est dans ce cas avantageux de maintenir la teneur en étain à moins de 300 ppm. Une teneur plus élevée à un effet légèrement défavorable sur la tenue à la corrosion uniforme, dans la vapeur d'eau vers 415°C (alors que son effet sur la corrosion nodulaire dans la vapeur à 500°C est négligeable).

En revanche, l'addition d'étain à une teneur comprise entre 300 et 2000 ppm, et notamment entre 1000 et 1500 ppm, réduit notablement la corrosion en milieu aqueux aux teneurs élevées en lithium envisagées à l'heure actuelle pour la conduite des réacteurs. Au-delà de 1500 ppm, la tenue en milieu lithié ne s'améliore que faiblement par augmentation de la teneur en étain, de sorte qu'il sera rarement intéressant de dépasser une valeur de 1500 ppm d'étain.

5

10

15

20

Les effets ci-dessus apparaissent sur le tableau III ci-après :

Tableau III - Corrosion en autoclave

| | Gair | n de masse (mg/d | dm²) |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---|
| Teneurs visées en étain % | Vapeur 1 jour à 500°C | Vapeur 105 jours à 415°C | gain de masse dans l'eau à 70 ppm de lithium au bout de 23 jours à 360°C, avec préchauffage en vapeur |
| 0,00 | 37 | 135 | 2560 |
| 0,05 | 43 | 141 | 2270 |
| 0,10 | 43 | 155 | 1200 |
| 0,15 | 42 | 165 | 580 |
| 0,25 | 4 4 | 173 | 280 |
| | | | |

5

10

Les essais du tableau III, ayant pour but de chercher l'influence de l'étain, ont porté sur un alliage à 1 % Nb, le fer, le chrome et le vanadium n'étant présents qu'à l'état d'impuretés. Ils montrent un effet favorable inattendu de l'étain en milieu lithié sans dégradation rédhibitoire en matière de corrosion en phase vapeur.

Les teneurs en C, Si, S, O_2 et Sn étaient sensiblement identiques pour tous les échantillons et étaient inférieures aux valeurs maximales données plus haut.

REVENDICATIONS

- 1. Alliage à base de zirconium contenant également, en poids, 0,03 à 0,25% au total de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium.
- 2. Tube de gainage de crayon de combustible nucléaire tube de quidage pour assemblage de combustible nucléaire, en alliage à base de zirconium contenant également, en poids, 0,03 à 0,25% au total de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium, à l'état recristallisé, dont le fer est en majeure partie au moins sous la forme Zr(Nb, Fe, Cr)₂ ou $Zr(Nb, Fe, V)_2$ et dont les composés intermétalliques ont une taille ne dépassant pas 200 nm.
 - 3. Tube selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en oxygène est comprise entre 1000 et 1600 ppm.
 - 4. Tube selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la teneur en étain est inférieure à 300 ppm.
 - 5. Tube selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la teneur en étain est comprise entre 300 et 1500 ppm.
 - 6. Feuillard en alliage conforme à la revendication 1.
- 7. Procédé de fabrication de tubes destinés à constituer la totalité ou la partie externe d'un tube de gainage de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire, caractérisé en ce que on constitue une barre en un alliage à base de zirconum contenant également, en poids, 0,03 à 0,25% au total

1.0

15

20

15

20

de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium;

- on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;
- on file une ébauche après chauffage de 600°C à 800°C ;
- on lamine à froid, en au moins quatre passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C; et
 - on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.
 - 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'alliage contient au plus 0,20% de fer.
 - 9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport Fe/(Cr+V) est compris entre 0,5 et 30 en poids.
 - 10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport Fe/(Cr+V) est d'au moins 0,5 et la teneur en Fe+Cr+V est d'au moins 0,03 %.
- 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 25 à 10, caractérisé en ce que la teneur en oxygène est comprise entre 1000 et 1600 ppm.

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 32103/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G21C

Occumentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search name of data base and where practical search terms used

| C. DOCUM | ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | |
|----------|---|----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No |
| А | US 4 049 431 A (HAGEL WILLIAM C ET AL) 20 September 1977 see the whole document | 1-10 |
| Α | FR 2 723 965 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 1 March 1996 see claims 1-16 | 1-10 |
| Α | EP 0 552 098 A (FRAMATOME SA ;COGEMA (FR); ZIRCOTUBE (FR)) 21 July 1993 see claims 1-12 | 1-10 |
| А | FR 2 626 291 A (MITSUBISHI METAL CORP) 28 July 1989 see the whole document | 1-10 |
| Α | DE 38 05 124 A (SIEMENS AG) 31 August 1989 see claims 1-5 | 1-10 |
| | -/ | |

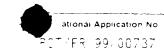
| X Further documents are listed in the continuation of box C | X Patent family members are listed in annex |
|---|--|
| Special categories of cited documents "A" document defining the general state of the lart which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international | "T" later document published after the infernational filing date or priority date and not in conflict with the application but offed to understand the principle or theory underlying the invention. |
| filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another | X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. Y' document of particular relevance, the claimed invention. |
| crtation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. 3" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 29 June 1999 | 05/07/1999 |
| Name and mailing address of the SA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 | Authorized officer |
| NL - 2280 HV Rijswijk Tal (+31-70) 340-2040. Tx: 31:651 epoint, Fax: (+31-70) 340-3016 | Deroubaix, P |



| | ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | Relevant to claim No |
|----------|--|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Helevalk to cidita No |
| A | FR 2 576 322 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 25 July 1986 see claims 1-6; figure 1 | 1-10 |
| Α | WO 95 18874 A (ASEA ATOM AB ;RUDLING PETER (SE)) 13 July 1995 see claims 1-6 | 1-10 |
| Α | EP 0 720 177 A (ZIRCOTUBE ;COGEMA (FR); FRAMATOME SA (FR)) 3 July 1996 cited in the application see the whole document | 1-10 |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

INTERCTIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members



| | atent document d in search report | | Publication date | | Patent fam IV Memberisi | Publication date |
|----|--------------------------------------|------------|---------------------|--------|----------------------------|------------------|
| US | 4049431 | A | 20-09-1977 | CA | 1068132 A | 18-12-1979 |
| | | | | DE | 2744105 A | 06-04-1978 |
| | | | | FR | 2366373 A | 28-04-1978 |
| | | | | GB | 1558936 A | 09-01-1980 |
| | | | | JP | 1288652 C | 14-11-1985 |
| | | | | JP | 53043614 A | 19-04-1978 |
| | | | | JP | 60013061 B | 04-04-1985 |
| | | | | SE | 421536 B | 04-01-1982 |
| | | | | SE | 7709685 A | 31-03-1978 |
| FR | 2723965 | - | 01-03-1996 | US | 5674330 A | 07-10-1997 |
| EP | 0552098 | А | 21-07-1993 | FR | 2686445 A | 23-07-1993 |
| | | | | CN | 1075815 A | 01-09-1993 |
| | | | | CZ | 281896 B | 12-03-1997 |
| | | | | DE | 9321427 U | 08-01-1998 |
| | | | | DE | 69304555 D | 17-10-1996 |
| | | | | DE | 69304555 T | 27-02-1997 |
| | | | | ES | 2092240 T | 16-11-1996 |
| | | | | FΙ | 930181 A | 18-07-1993 |
| | | | | ΗŪ | 64431 A | 28-12-1993 |
| | | | | JP | 61 944 73 A | 15-07-1994 |
| | | | | SK | 17393 A | 09-09-1993 |
| | | | | US | 5373541 A | 13-12-1994 |
| | | | | ZA | 9300265 A | 15-07-1994 |
| FR | 2626291 | - | 28-07-1989 | US | 5017336 A | 21-05-1991 |
| | | | | JP | 2004937 A | 09-01-1990 |
| | | | | JP | 2687538 B | 08-12-1997 |
| DE | 3805124 | A | 31-08-1989 | US | 4938920 A | 03-07-1990 |
| FR | 2576322 | А | 25-07-1986 | us | 4649023 A | 10-03-1987 |
| | | | | JP | 2575644 B | 29-01-1997 |
| | | | | JP | 61170552 A | 01-08-1986 |
| WO | 9518874 | A | 13-07-1995 | AU | 1429195 A | 01-08-1995 |
| EP | 0720177 | _ А | 03-07-1996 | FR | 2729000 A | 05-07-1996 |
| | | | | CN | 1135534 A | 13-11-1996 |
| | | | | DE | 2 95 21748 U | 10-06-1998 |
| | | | | DE | 69502081 D | 20-05-1998 |
| | | | | DE | 69502081 T | 06-08-1998 |
| | | | | ES | 2114284 T | 16-05-1998 |
| | | | | | | |
| | | | | JP | 8239740 A | 17-09-1996 |

RAPPORT DE RECHE HE INTERNATIONALE

c ternationale No PCT/FR 99/00737

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 G21C3/07

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultee (système de classification suivi des symboles de classement) CTB 6 G21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure ou ces documents relèvent des domaines sur lesquels à porte la recherche

Base de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si realisable, termes de recherche utilises)

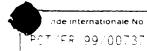
| A US 4 049 431 A (HAGEL WILLIAM C ET AL) 20 septembre 1977 voir le document en entier A FR 2 723 965 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 1 mars 1996 voir revendications 1-16 A EP 0 552 098 A (FRAMATOME SA ;COGEMA (FR); ZIRCOTUBE (FR)) 21 juillet 1993 voir revendications 1-12 A FR 2 626 291 A (MITSUBISHI METAL CORP) 28 juillet 1989 voir le document en entier A DE 38 05 124 A (SIEMENS AG) 31 août 1989 voir revendications 1-5 | C. DOCUM | ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | |
|--|------------------------|--|-------------------------------|
| 20 septembre 1977 voir le document en entier FR 2 723 965 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 1 mars 1996 voir revendications 1-16 A EP 0 552 098 A (FRAMATOME SA ;COGEMA (FR); ZIRCOTUBE (FR)) 21 juillet 1993 voir revendications 1-12 A FR 2 626 291 A (MITSUBISHI METAL CORP) 28 juillet 1989 voir le document en entier A DE 38 05 124 A (SIEMENS AG) 31 août 1989 voir revendications 1-5 | Categorie ⁻ | Identification des documents cites, avec, le cas echéant. l'indication des passages pertinents | no, des revendications visees |
| 1 mars 1996 voir revendications 1-16 EP 0 552 098 A (FRAMATOME SA ;COGEMA (FR); ZIRCOTUBE (FR)) 21 juillet 1993 voir revendications 1-12 A FR 2 626 291 A (MITSUBISHI METAL CORP) 28 juillet 1989 voir le document en entier DE 38 05 124 A (SIEMENS AG) 31 août 1989 voir revendications 1-5 | Α | 20 septembre 1977 | 1-10 |
| ZIRCOTUBE (FR)) 21 juillet 1993 voir revendications 1-12 A FR 2 626 291 A (MITSUBISHI METAL CORP) 28 juillet 1989 voir le document en entier DE 38 05 124 A (SIEMENS AG) 31 août 1989 voir revendications 1-5 | Α | 1 mars 1996 | 1-10 |
| 28 juillet 1989 voir le document en entier DE 38 05 124 A (SIEMENS AG) 31 août 1989 voir revendications 1-5 | A | ZIRCOTUBE (FR)) 21 juillet 1993 | 1-10 |
| voir revendications 1-5 | A | 28 juillet 1989 | 1-10 |
| | A | | 1-10 |

| Categories speciales de documents cités: | f" document ulterreur publie apres la date de depot international ou la |
|--|---|
| "A" document définissant ! etat genéral de la technique, non considere comme particulièrement pertinent | date de priorite et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la theorie constituant la base de l'invention |
| E" document anterieur, mais publie à la date de dépôt international ou après cette date | «" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquee ne peut être consideree comme nouvelle ou comme impliquant une activité |
| "" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorite ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison speciale (telle qu'indiquée) | inventive par rapport au document considere isolement document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considéree comme impliquant une activité inventive |
| "D" document se referant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens | lorsque le document est associe à un ou plusieurs autres documents de meme nature, cette combinaison etant evidente |
| 'P" document publie avant la date de dépôt international, mais posterieurement à la date de priorite revendiquee | pour une personne du metier 8° document qui fait partie de la même famille de brevets |
| Date a laquelle la recherche internationale a ete effectivement achevee | Date d expedition du present rapport de recherche internationale |
| 29 juin 1999 | 05/07/1999 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 | Fonctionnaire autorise |
| NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo ni. Fax. (+31-70) 340-3016 | Deroubaix, P |

χ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiques en annexe

RAPPORT DE REFERCHE INTERNATIONALE



| Categorie | 1 Identification des documents cités, avec, le cas echeant. L'indicationdes passages pertinents | no des revenduations a sees |
|---------------|--|-----------------------------|
| А | FR 2 576 322 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 25 juillet 1986 voir revendications 1-6; figure 1 | 1-10 |
| Ą | WO 95 18874 A (ASEA ATOM AB :RUDLING PETER (SE)) 13 juillet 1995 voir revendications 1-6 | 1-10 |
| A | EP 0 720 177 A (ZIRCOTUBE :COGEMA (FR); FRAMATOME SA (FR)) 3 juillet 1996 cité dans la demande voir le document en entier | 1-10 |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

RAPPORT DE RECHENHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ment des de familles de brevets

Denternationale No PCT/FR 99/00737

| Docu | iment brevet cite | | Date de | | mbre(s) de la | Date de |
|--------|-------------------|---|-------------|--|---|--|
| au rap | port de recherch | e | publication | famille de brevet(s) publication | | |
| US | 4049431 | A | 20-09-1977 | CA DE FR GB JP JP JP SE SE | 1068132 A 2744105 A 2366373 A 1558936 A 1288652 C 53043614 A 60013061 B 421536 B 7709685 A | 18-12-1979 06-04-1978 28-04-1978 09-01-1980 14-11-1985 19-04-1978 04-04-1985 04-01-1982 31-03-1978 |
| FR | 2723965 | Α | 01-03-1996 | US | 5674330 A | 07-10-1997 |
| EP | 0552098 | A | 21-07-1993 | FR CN CZ DE DE ES FI HU JP SK US ZA | 2686445 A 1075815 A 281896 B 9321427 U 69304555 D 69304555 T 2092240 T 930181 A 64431 A 6194473 A 17393 A 5373541 A 9300265 A | 23-07-1993 01-09-1993 12-03-1997 08-01-1998 17-10-1996 27-02-1997 16-11-1996 18-07-1993 28-12-1993 15-07-1994 09-09-1993 13-12-1994 15-07-1994 |
| FR | 2626291 | Α | 28-07-1989 | US JP JP | 5017336 A 2004937 A 2687538 B | 21-05-1991 09-01-1990 08-12-1997 |
| DE | 3805124 | Α | 31-08-1989 | US | 4938920 A | 03-07-1990 |
| FR | 2576322 | Α | 25-07-1986 | US JP JP | 4649023 A 2575644 B 61170552 A | 10-03-1987 29-01-1997 01-08-1986 |
| WO | 9518874 | Α | 13-07-1995 | AU | 1429195 A | 01-08-1995 |
| EP | 0720177 | A | 03-07-1996 | FR CN DE DE DE ES JP US | 2729000 A 1135534 A 29521748 U 69502081 D 69502081 T 2114284 T 8239740 A 5648995 A | 05-07-1996 13-11-1996 10-06-1998 20-05-1998 06-08-1998 16-05-1998 17-09-1996 |

